第41講

⑷　酸化還元反応

c　当量点での量的関係

当量点では酸化剤が得た電子の物質量と還元剤が失った電子の物質量が一致する。

酸化剤が得た電子の物質量＝還元剤の失った電子の物質量

これは

酸化剤の物質量×価数＝還元剤の物質量×価数

と表すことができる。

＊酸化剤（還元剤）の価数とは，酸化剤（還元剤）1molが得る（失う）電子の物質量のことである。

半反応式から判断するとよい。

☆酸化還元反応を利用したのが，電池電気分解である。電気化学に入る前にしっかり復習しておこう。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第41講　演習問題

5

〔Ⅰ〕 市販の過酸化水素水を正確に20倍にうすめ，その10.0mLを三角フラスコにとり，希硫酸と蒸留水を加えた。この溶液に，よく振り混ぜながら0.0200mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ加えたところ，14.00mLで酸化還元反応が終了した。この結果より，市販の過酸化水素水中の過酸化水素のモル濃度(mol/L)を有効数字3桁で求めよ。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み，設問(a)～(d)に答えよ。原子量はO＝16，S＝32，Ba＝137.4，I＝126.9とする。

チオ硫酸ナトリウム$Na_2S_2O_3$は空気中で安定な化合物で，水によく溶け，電離してチオ硫酸イオン$S_2O_3^{2-}$を生じる。一方，ヨウ素I_2はヨウ化カリウムを含む水溶液によく溶ける。このヨウ素ヨウ化カリウム水溶液にチオ硫酸イオンを加えると，次の酸化還元反応がおき，溶けているヨウ素I_2が，ヨウ化物イオンI^-に還元される。

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

濃度が定まったチオ硫酸ナトリウム水溶液を用意し，この酸化還元反応を利用して滴定を行うと，試料溶液中のヨウ素I_2の存在量を求めることができる。この手法はヨウ素滴定と呼ばれる。①ヨウ素滴定の終点を決定するためには，指示薬としてデンプン水溶液を用いることができる。

火山から噴出されるガスには，二酸化硫黄と硫化水素が含まれている。そこで，火山ガス中に含まれるそれぞれの化合物の量を，ヨウ素滴定を用いて求める実験を行った。まず，0℃，1.01×10^5Paにおける体積が5.00Lの火山ガスを，質量2.538gのヨウ素I_2を溶かしたヨウ化カリウム水溶液100mLに通して，ガス中の二酸化硫黄と硫化水素をすべて吸収させた。このとき水溶液中のヨウ素I_2は，二酸化硫黄を硫酸に酸化し，硫化水素を硫黄に酸化する。この火山ガスを吸収させた水溶液を，水でうすめて体積を1.00Lとし，その中から100mLずつをビーカーAとビーカーBにとった。

ビーカーAについては，濃度が0.0200mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下してヨウ素滴定を行ったところ，デンプン指示薬が変色するまでに40.0mL必要であった。また，ビーカーBの水溶液に塩化バリウム水溶液を十分に加えたところ，硫酸バリウムの沈殿が生じ，その質量は93.36mgであった。

(a) 下線部①で，指示薬としてデンプン水溶液を加え，チオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下してヨウ素滴定を行う場合に，終点では指示薬がどのような色の変化を示すかを書け。

(b) ビーカーA中に含まれていたヨウ素I_2の物質量は何molか，有効数字2桁で求めよ。

(c) 最初の火山ガス5.00Lと反応したヨウ素I_2の物質量は何molか，有効数字2桁で求めよ。ただし，火山ガスの吸収による溶液の体積変化は無視する。

(d) 最初の火山ガス5.00Lに含まれていた二酸化硫黄と硫化水素の体積は，0℃，1.01×10^5Paにおいて，それぞれ何mLか，有効数字2桁で求めよ。ただし，気体は理想気体とする。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み，以下の問(1)～(3)に答えよ。

河川などの水質汚染の主な原因として有機物が考えられる。化学的酸素要求量(COD)は水質汚染評価の基準であり，試料1L当たりに含まれる有機物を酸化するために必要な酸素の質量(mg)である。ある河川のCODを求めるために次の操作①～④を順次行った。

操作①：試料20.0mLをフラスコにとり，水80mLと6mol/Lの硫酸10mLを加え，0.1mol/Lの硝酸銀水溶液数滴を添加し，振り混ぜた。

操作②：①のフラスコに5.00×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液10.0mLを加えて振り混ぜ，直ちに沸騰水浴中で30分間加熱した。このとき，加えた過マンガン酸カリウムの量は，反応を完了させるために，試料水溶液中の有機物の量に比べ，過剰量であった。

操作③：水浴からフラスコを取り出し，1.25×10^{-2}mol/Lのシュウ酸ナトリウム($Na_2C_2O_4$)水溶液10.0mLを加えて振り混ぜ，操作②において未反応だった過マンガン酸カリウムをすべて，過剰のシュウ酸ナトリウムで還元した。このとき，二酸化炭素の発生が認められた。

操作④：この溶液の温度を50～60℃とし，5.00×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色がつくまで滴定したところ，その滴定量は2.09mLであった。

(1) 操作①で硝酸銀水溶液を添加する理由を記せ。

(2) 操作②で，試料水溶液中に含まれる有機物と反応した過マンガン酸イオンの物質量を求めよ。

(3) 上記の文章にあるCODの定義(波線部)に基づいて，この河川のCODを求めよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第41講　確認テスト

1　シュウ酸二水和物$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ 0.630 g を取り，水に溶かして100 mLとした。この水溶液10.0 mLをコニカルビーカーに量り取り，ここへ6 mol/L希硫酸10 mLを加えて70℃に温めた。次に，この溶液に濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下していったところ，溶液が無色から淡赤色になるまで平均で20.0 mLを要した。この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求め，最も近い値を㋐～㋓から一つ選べ。。

㋐　0.0100　　㋑　0.0125　　㋒　0.0140　　㋓　0.0200

2　河川や湖沼に家庭排水などから有機物が流入すると水質汚濁の原因になる。水質汚濁を表す指標にCOD（化学的酸素要求量）がある。CODは，過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を用いて試料水に含まれている有機物を酸化分解したとき，その消費量を酸化剤として酸素を用いた場合の消費量に換算した値（すなわち，試料水1 Lあたりの酸素消費量(mg)）として表される。ある河川の水のCODを測定するために，以下の実験を行った。下記の問いに答えよ。ただし，原子量はH＝1，C＝12，O＝16，K＝39，Mn＝55とする。

実験　河川で採取した試料水200 mLに希硫酸を加えて酸性とした後，一定量の過マンガン酸カリウム水溶液を加え，沸騰水浴中で30分間加熱して有機物を完全に分解した。この溶液を0.01 mol/Lのシュウ酸($H_2C_2O_4$)で滴定したところ，V_1 mL加えたとき溶液の赤紫色が消えた。一方，純水200 mLを硫酸酸性にした後，上記と同様に，過マンガン酸カリウム水溶液を添加，加熱後，シュウ酸で滴定したところ，V_2 mL加えたとき溶液の赤紫色が消えた。

問1　実験で用いた試料水1 Lに含まれている有機物を分解するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質量(mol)を表す式を㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　$4V_1 \times 10^{-6}$　　㋑　$4(V_2 - V_1) \times 10^{-6}$　　㋒　$2V_1 \times 10^{-5}$　　㋓　$2(V_2 - V_1) \times 10^{-5}$

問2　V_1，V_2の値がそれぞれ8 mL，12 mLのときのCODを計算し，最も近い値を㋐～㋓から選べ。なお，酸化剤としての酸素の反応は次のように表される。

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

㋐　1.0　　㋑　1.6　　㋒　2.0　　㋓　3.2

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第41講　演習問題

5

〔Ⅰ〕 1.40 mol/L

〔Ⅱ〕 (a)　青から無色　(b)　4.0×10^{-4} mol　(c)　6.0×10^{-3} mol

(d)　二酸化硫黄　90 mL　硫化水素　45 mL

〔Ⅲ〕 (1)　試料中に含まれる塩化物イオンを塩化銀の沈殿として取り除くため。

(2)　1.05×10^{-5} mol

(3)　20.9

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第41講　確認テスト

1　㋐

2　問１　㋓　　問２　㋓

【解説】

1　過マンガン酸カリウムの濃度をx mol/Lとすると，

$$\frac{0.630}{126}\times\frac{10.0}{100}\times 2 = x\times\frac{20.0}{1000}\times 5$$

$$x = \boxed{0.0100}\ \text{mol/L}$$

2　問１　試料水１Lと反応する過マンガン酸カリウムをy molとすると，

$$y\times\frac{200}{1000}\times 5 = 0.01\times\frac{V_2 - V_1}{1000}\times 2$$

$$y = \boxed{2(V_2 - V_1)\times 10^{-5}}\ (\text{mol})$$

問２　問１の式に数値を代入すると

$$2(12-8)\times 10^{-5}\times\frac{5}{4}\times 32\times 10^{3} = \boxed{3.2}\ \text{mg/L}$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。